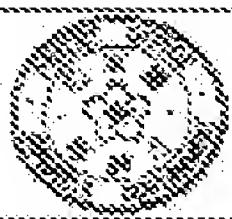


(18)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002355556A

(46) Date of publication or application: 10.12.2002

(51) Int. Cl. B01J 31/16

B01J 32/00, B01J 37/02

// C07B 81/00, C07C 209/36, C07C 211/46

(21) Application number: 2002119237

(22) Date of filing: 22.04.2002

(30) Priority: 20.04.2001 US 2001 086668

30.06.2001 US 2001 267958

26.10.2001 US 2001 082258

(71) Applicant: AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC

(72) Inventor: NORDQUIST ANDREW FRANCIS
WILHELM FREDERICK CARL
WALLER FRANCIS J
MACHADO REINALDO MARIO

(54) COATED MONOLITH SUBSTRATE AND MONOLITH CATALYST

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a monolith catalyst wherein the adhesion of a catalytic metal to a monolith substrate is improved, and which exhibits improved catalytic activity and selectivity and prolonged life when it is used.

SOLUTION: The monolith catalyst comprises the cat-

alytic metal deposited onto a coated monolith substrate comprising a wash coat applied to a monolith substrate and has a surface area ranging from 0.1 to 25 m²/g as measured by adsorption of N₂ or Kr using the BET method. Further, the invention relates to the coated monolith substrate used in such a monolith catalyst. The monolith catalyst is particularly suited to wear use in hydrogenation processes which employ an immiscible mixture of an organic reactant in water.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(10) 日本国特許庁 (JP)

(20) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-355554

(P2002-355554A)

(12) 公開日 平成14年12月16日 (2002.12.16)

(61) Int.Cl.*

B 01 J 21/16
22/00
37/02
// C 07 B 61/00
C 07 C 209/36

国際記号

F I

チ-83-7 (参考)

B 01 J 21/16
32/00
37/02
C 07 B 61/00
C 07 C 209/36

Z 4 G 06 9
4 H 00 6
3 0 1 B 4 H 06 9
3 0 0

請求項の数15 OL (全13頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-119237 (P2002-119237)

(22) 出願日

平成13年4月22日 (2001.4.22)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 8 3 9 6 9 9

(32) 優先日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(33) 優先権主張国 米国 (U.S.)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 8 6 7 9 6 9

(32) 優先日 平成13年5月30日 (2001.5.30)

(33) 優先権主張国 米国 (U.S.)

(31) 優先権主張番号 1 0 / 0 0 2 2 5 0

(32) 優先日 平成13年10月26日 (2001.10.26)

(33) 優先権主張国 米国 (U.S.)

(71) 出願人 591035368

エア プロダクツ アンド ケミカルズ
インコーポレイテッド
AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INCORPORATED
アメリカ合衆国 ベンシルヴェニア アレンタウン ハミルトン ブールヴァード
7201

(74) 代理人 100377517

弁理士 石田 敦 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名稱】 線巻モノリス基体およびモノリス触媒

(57) 【要約】

【課題】 モノリス基体への触媒金属の改良された付着、ならびに粒成長時に、改良された触媒活性、選択性および延長された寿命、を示すモノリス触媒を提供する。

【解決手段】 モノリス基体に付着されたウオッシュホールトを含む被覆モノリス基体上に堆積された金属を含有するモノリス触媒であり、その被覆モノリス触媒はSEM法を用いてN₂もしくはCO₂の吸着により測定して0.1～2.5 mg/gの範囲の表面積を有する。本発明は、さらにそのようなモノリス触媒に用いられる被覆モノリス基体に関する。本発明のモノリス触媒は水中で有機反応物の混和しない組合物を用いる水素添加反応に使用するのに特に適している。

物から形成される請求項1記載のモノリス触媒。

【請求項12】 モノリス基体が1平方インチ(約6.45cm²)あたり100～800のセルを有するハニカルである請求項1記載のモノリス触媒。

【請求項13】 鋼鉄金屬が鋼鐵純正および炭素化合物による周期律表7、8、9、10および11族から選ばれる請求項8記載のモノリス触媒。

【請求項14】 鋼鉄金屬がコジウム、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、ルテニウムおよびレニウムからなる組より選ばれる請求項13記載のモノリス触媒。

【請求項15】 BET法を用いてN₂もしくはCO₂の吸着により測定して、1～2.5m²/gの範囲の表面積を有し、モリス触媒の形成に用いるのに適した被覆モノリス基体の製造法であり、フルフリルアルコール含有ボリマーを形成する溶液、またはフルフリルアルコール重合単位を含有するプレボリマーをモリス基体に付着させて被覆モノリス基体前駆体を形成すること、被覆モノリス基体前駆体を乾燥して乾燥被覆モノリス基体前駆体を形成すること、ならびに乾燥被覆モノリス基体前駆体を200～350℃の温度にり、1～3時間、加熱して、BET法を用いてN₂もしくはCO₂の吸着で測定して、1～2.5m²/gの範囲の表面積を有する被覆モノリス基体を形成すること、の段階を含む被覆モノリス基体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術】本発明は、モリス基体に付着されたウォッシュコート(wash coat)を含む被覆モノリス基体、ならびにその上に堆積された触媒金屬を含有するモリス触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】工業的な水素添加反応は機械された精錬反応器中で微細に粉碎された粉末スラリー触媒を用いて実施されることが多い。これらのスラリー触媒系は化学プロセス安全性、実施可能性および生産性の点で本来、問題が多い。その微細に粉碎された粉末触媒は発火性(ignitibility)で反応器充填およびその後の間に広範なオペレーターの操作を要することが多い。始動および停止の間に必要とされる熱サイクルの性質によって、スラリー系は触媒寿命を短く、そして所望の生成物の收率を低減させる生成物の形成を促進する。

【0003】粉碎された反応器において微細に粉碎された粉末触媒を使用する選択は、固定床反応器におけるベレット触媒の使用であった。この反応器技術は操作および維持の面での多くを省去するが、数多くのエンジニアリング挑戦も多く多くの有機化合物の水素添加への固定床反応器技術の使用を可能にしなかった。全体的な温度上昇および反応過程での温度勾配を制御することが1つの課題である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モリス基体に付着されたウォッシュコートを含む被覆モノリス基体であり、その被覆モノリス基体はBET法を用いてN₂もしくはCO₂の吸着により測定して、1～2.5m²/gの範囲の表面積を有する被覆モノリス基体。

【請求項2】 モリス基体がコーディエライト、纖維コンポジット、ホワイト、粘土、マグネシア、タルク、ジルコニア、スピネル、アルミナ、シリカ、セリヤ、チタニア、タンゲステン、クロム、ステンレス鋼およびニッケルからなる組より選ばれる材料から形成される請求項1記載の被覆モノリス基体。

【請求項3】 ウォッシュコートがフルフリルアルコール含有ボリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの重合単位を含有するプレボリマー、から形成される請求項1記載の被覆モノリス基体。

【請求項4】 フルフリルアルコール含有ボリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの重合単位を含有するプレボリマーがフルフリルアルコール/ビロール/ボリエチレングリコール/メチルエーテル溶液から得られる請求項3記載のモリス触媒。

【請求項5】 ウォッシュコートがシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、セリヤおよびそれらの混合物から形成される請求項1記載の被覆モノリス基体。

【請求項6】 モリス基体が1平方インチ(約6.45cm²)あたり100～800のセルを有するハニカルである請求項1記載の被覆モノリス触媒。

【請求項7】 モリス基体に付着されたウォッシュコートを含む被覆モノリス基体上に堆積された触媒金屬を含有するモリス触媒であり、その被覆モノリス触媒はBET法を用いてN₂もしくはCO₂の吸着により測定して、1～2.5m²/gの範囲の表面積を有するモリス触媒。

【請求項8】 モリス基体がコーディエライト、纖維コンポジット、ホワイト、粘土、マグネシア、タルク、ジルコニア、スピネル、アルミナ、シリカ、セリヤ、チタニア、タンゲステン、クロム、ステンレス鋼およびニッケルからなる組より選ばれる材料から形成される請求項7記載のモリス触媒。

【請求項9】 ウォッシュコートがフルフリルアルコール含有ボリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの重合単位を含有するプレボリマー、から形成される請求項7記載のモリス触媒。

【請求項10】 フルフリルアルコール含有ボリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの重合単位を含有するプレボリマーがフルフリルアルコール/ビロール/ボリエチレングリコール/メチルエーテル溶液から得られる請求項9記載のモリス触媒。

【請求項11】 ウォッシュコートがシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、セリヤおよびそれらの混合

【0004】モノリス触媒反応器は固定床反応器に代わるものであり、従来の固定床反応器に対していくつかの利点を提供する。モノリス触媒反応器は作動中に低い圧力損失を示し、固定床反応器で達成しうるよりも高いガスおよび液体速度で機能させうる。モノリス触媒反応器で達成しうる比較的高速のガスおよび液体は高い物質移動および混合を促進し、そして従来のモノリス基体の平行路デザインは線形でガスの拡アレッセンスを求む。

【0005】研究は触媒活性、選択性および触媒寿命を高めるためにモノリス触媒反応器を開発することを継続する。高い反応速度は、モノリス触媒反応器における触媒金属を反応的に効率的にさらすことにより達成されるにすぎない。しかし、触媒金属を反応物にさらすことを向上させようとする努力はモノリス基体への金属の付着を向上させることと争いがある。モノリス表面に付着された被覆に触媒金属を埋込ることは触媒金属の比較的大きな付着を生じさせうるが、触媒活性も低下させうる。

【0006】Hatziantonis らは、「The Segmented Two-Phase Flow Monolith catalyst Reactor. An Alternative for Liquid-Phase Hydrogenations」(「セグメント化された2相流モノリス触媒反応器。液相水素添加反応のための代替法」) (Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 23, No. 1, 82~88 (1984))において、固体パラジウムをモノリス触媒の存在下での、アミノ安息香酸(ABA)へのニトロ安息香酸(NBA)の液相水素添加を示す。そのモノリス触媒はチャンネルあたり2mm²の断面面積を有する平行なチャンネルの系を形成する波形プレートにより互いに分離された多数の平行プレートから構成された。モノリスの組成はガラス、シリカ、アルミニウムおよびアスペスト繊維で強化された他の少量の酸化物を含んでおり、金属性パラジウムがパラジウム2、5wt%の量でモノリスに組合されていた。反応系は、シミュレーションされた、管内バッチ法で作動された。6.0~10.0 moles/m³ の供給濃度が反応器により循環され、最終転換率が5.0%~9.8%になるまで、1パスあたり10%より小さい転換率であった。

【0007】Hatziantonis らは、「Mass Transfer and Selectivity in Liquid-Phase Hydrogenation of Nitro Compounds in a Monolith Catalyst Reactor with Segmented Gas-Liquid Flow」(「セグメント化された気-液流を有するモノリス反応触媒におけるニトロ化合物の液相水素添加での物質移動および選択性」) (Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 25, No. 4, 964~970 (1986))において、パラジウムで含浸されたモノリス粗体を用いてエタノールに溶解されたニトロベンゼンおよびm-ニトロトルエンの液相水素添加を示す。著者は、触媒の活性は高く、したがって物質移動が律速であると報告する。水素添加は6.90および9.80 kPaで、73および103°Cの温度で実施された。1パスを

たり1より大きい転換率が得られた。エタノールは1つの均一相を維持するために共溶媒として使用された。

【0008】米国特許第4,739,677号明細書は、水素添加および脱カルボニル化における使用のために、多孔質の焼結金属基材上の薄い表面層として拡張される金属触媒を示す。モノリスの形成において、パラジウムのような第1の活性触媒金属は多孔質の焼結基材の形態で存在する第2の金属の表面上の薄い金属触媒として拡張される。導かれる触媒は水素添加、脱カルボニル化および他の化学反応のために使用される。モノリス金属触媒はパラジウム、ニッケル系およびコバルトならびに白金、銅、ルテニウム、コバルトおよび混合物のような触媒金属を配合する。

【0009】米国特許第5,230,449号明細書は、水素添加、脱アミノ化およびアミノ化のような種々の化学反応を使用するための燃焼法により製造された触媒を示す。触媒は基材金属上の場所に堆積もしくは固定された微金属からなり、その基材金属はシート、金網、らせん巻き(spiral winding)等の形態である。好適な基材金属は低表面積、たとえば1 m²/g、材料より小さい、を有する鋼である。触媒を形成するのに用いられる触媒金属は白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、イリジウム等を含む。

【0010】米国特許第6,095,143号明細書は触媒金属としてニッケルおよびパラジウムを使用するモノリス触媒においてジニトロトルエンの断熱水素添加の方法を示す。溶媒の不存在下で導入粗粒にトロトルエン/水混合物はトルエンジアミンを製造するために極端(400°C, 110°C)条件下でモノリス触媒を通じて循環される。

【0011】EPO 233642はモノリス触媒水素触媒の存在下で有機化合物の水素添加法を示す。触媒金属、たとえばPt、Pd、NiもしくはCoがモノリス粗体上もしくは内に堆積される。種々の有機化合物が使用に適すると提案され、オレフィン類、ニトロ芳香族化合物および脂肪油を含む。

【0012】Elsevier Science B. V. の「Preparation of Catalysts」(触媒の調製) VII, 175~183頁 (1998)におけるデルフト大学による報告は触媒複合セラミックモノリスを示す。そこでは複数の触媒金属のための粗体として作用する。セラミックモノリス基体はフルブリュアルゴールにもとづくポリマーを形成する溶液に浸され、融合に供された。融合後に、ポリマーはアルゴン純中でもありての融解に炭化され、ついで350℃にてO₂ 1.0%のアルゴン中で部分酸化された。触媒複合モノリス基体は4.0~7.0 wt%の表面層を有していた。

【0013】著者は、不十分な選択性、触媒活性および過度に短い触媒寿命に関連する問題を克服する改良され

たモノリス触媒を採用するのを継続している。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明はモノリス基体への触媒金属の改良された付着、ならびに作動時に、改良された触媒活性、選択性および延長された寿命、を求めるモノリス触媒を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】この分野の現在の水準はモノリス触媒の改良された触媒活性がモノリス触媒の表面積の増加に比例することを教示する。本発明者は、実験的に改良された触媒活性を有するモノリス触媒は、ここを述べるように、BET法を用いて、 N_2 もしくは K_T の吸着で測定して、 $1 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積で規定されるように、低表面積を有するモノリス触媒を製造することにより達成されうることを意外にも見出した。

【0016】本発明の第1の態様は、モノリス基体に付着されたウォッシュコートを含む被覆モノリス基体に関する。その被覆モノリス基体はBET法を用いて N_2 もしくは K_T の吸着により測定して、 $1 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積を有する。その規定された被覆モノリス基体を用いる利益は従来の被覆モノリス基体に比較して被覆モノリス基体（すなわち、結合されたモノリス基体および被覆）の低減した表面積にある。

【0017】被覆モノリス基体および得られるモノリス触媒の表面積を測定するのに使用される方法は、BET法と呼ばれ、ASTM標準法D-2840およびD-2842である。方法D-2840とはクリプトンを用い、 $1.0 \text{ ml}/\text{g} \sim 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を測定するのに適しているが、方法D-2842は窒素を用い、 $1.0 \text{ ml}/\text{g}$ より大きい表面積を測定するのに適している。

【0018】モノリス基体という用語は、構造の長さ方向に伸びる多數のチャンネルを有する無機、セラミックもしくは金属の三次元網状をいう。本発明のモノリス基体は従来のモノリス触媒から形成され得、コーディエライト、炭素コンポジット、ムタイト、絆蒙、マグネシア、タルク、ジルコニア、ブリチル、アルミナ、シリカ、セリヤ、モリブデン、タンクステン、クロム、スタンレス鋼およびニッケルを含むが、これらに限らずない。好適なモノリス基体はコーディエライトから製造される。モノリス基体は1平方インチ（約も、 4.5 cm^2 ）あたり $1.0 \sim 6.0$ のセルを有するパニカルとして製造されうる。

【0019】被覆モノリス基体を形成するためモノリス基体上に堆積されるべき細切なウォッシュコートは、フルフリルアルコール含有ポリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの混合単位を含有するプレポリマーから形成されるウォッシュコートを含む。好適には、フルフリルアルコール含有ポリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの混合単位を含有するプレポリ

マーは、フルフリルアルコール／ゼオール／ポリエチレンジリコールメチルエーテル溶液から得られる。他の適したウォッシュコートはシリカ、アルミナ、ジルコニア、モリブデン、セリヤおよびそれらの複合物を含むが、それらに限らずない。

【0020】本発明の第2の態様は、前述の被覆モノリス基体上に堆積された触媒金属を含むモノリス触媒に関する。適切な触媒金属は実施される反応に関する触媒作用を示すことが知られている従来の金属である。このような触媒金属は高純度および応用化学連合による規格表7、8、9、10および11族から通常、選ばれる。好適な触媒金属はロジウム、コバルト、ニッケル、ハラジウム、白金、銅、ルサニウムおよびレニウムを含む。得られるモノリス触媒は、BET法を用いて N_2 もしくは K_T の吸着により測定して、 $1 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積を有する。

【0021】本発明の第3の態様は、BET法を用いて N_2 もしくは K_T の吸着により測定して、 $1 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積を有し、モノリス触媒の形成に用いるのに適した被覆モノリス基体の製造法であり；フルフリルアルコール含有ポリマーを形成する溶液、またはフルフリルアルコール混合単位を含有するプレポリマーをモノリス基体に付着させて被覆モノリス基体前駆体を形成すること、被覆モノリス基体前駆体を乾燥して乾燥被覆モノリス基体前駆体を形成すること、ならびに乾燥被覆モノリス基体前駆体を $200 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度に $0.1 \sim 3$ 時間、加熱して、BET法を用いて N_2 もしくは K_T の吸着で測定して、 $1 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積を有する被覆モノリス基体を形成すること、の段階を含む被覆モノリス基体の製造法に関する。

【0022】対応する従来の触媒に比較して実質的に低減した表面積を有する本発明の被覆モノリス基体および触媒モノリスは種々の方法に使用するためのもっと高表面積の触媒に代わって容器に置換されうる。

【0023】いくつかの利点がある本発明の態様を用いて達成され得、それは；水中で共溶媒の不溶性下に、凝結しない相として有機化合物の液相本素添加を果たすこと；反応速度が共溶媒を用いるよりも小さくても、触媒ユニットにより高流速の生成物を得ること；種々の触媒金属を収取り、それにより緩和された活性を有するモノリス触媒を形成するのに適した被覆モノリス基体を生じさせること；ならびに一定の反応速度で本素添加反応を達成されること；の能力を含み、さらには反応物と副生物を容易に分離させうる液相条件下で有機反応物に水素添加する能力を含む。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明者は、実質的に改良された触媒活性を有するモノリス触媒が、従来のモノリス触媒に比べて実質的に低い表面積を得るようこそのようなモノリス触媒を製造することにより達成されることは意

外にも見出しあが、そこでは表面積は BET 法を用いて算出し、もしくは K₂ の燃焼により測定して 0.1 ~ 2.5 m²/g の範囲である。本発明の被覆モノリス基体およびモノリス触媒は種々の方法に使用するための従来のもと高い表面積の触媒を容易に代替しうる。

【0.02.5】この明細書でもっと詳細に説明されるように、本発明の被覆モノリス基体および触媒モノリスは、水平の有機反応物の混和しない混合物（2つ以上の相）を含む水素添加プロセスにおける使用に特に適している。このような混和しない混合物は、水が水素添加反応時に発生するととき、または所望ならば、水素添加プロセスの前に、もしくは間に有機反応物に水を添加することにより、生じうる。

【0.02.6】本発明の第 1 の態様は前述のように、モノリス基体に付着されたウォッシュコートを含む被覆モノリス基体に関するもので、その被覆モノリス基体は BET 法を用いて算出し、もしくは K₂ の燃焼により測定して 0.1 ~ 2.5 m²/g の範囲の表面積を有する。

【0.02.7】モノリス基体という用語は、構造の長さ方向に伸びる多数のチャンネルを有する無機、セラミックもしくは金属の三次元構造をいう。

【0.02.8】本発明のモノリス基体およびそれから形成されるモノリス触媒は、コーディエライト、炭素コンポジット、云母イト、粘土、マグネシア、タルク、ジルコニア、スピネル、アルミニウム、シリカ、セリヤ、チタニア、タンダステン、クロム、ステンレス鋼およびニッケルを含むいかなる従来のモノリス材料からも形成されうる。好適なモノリス基体はコーディエライトから製造される。好適なモノリス基体は、1 平方インチ（約 6.45 cm²）あたり 1.60 ~ 8.00 の表面積を有するハニカムとして作製される。

【0.02.9】適切なモノリス基体は、多数の円形、正方形もしくは異形のチャンネルを有する彫刻された材料から形成された、従来のハニカム基体を含み、それによりガスおよび液体は層流下にチャンネルを同時に通過しうる。反応条件下これららの彫刻されたチャンネル内のガスおよび液体の流れは、液体を押し分けて通過する。ガス、特に H₂ の気泡を有する「ディライ」（“T タイプ”）の T 形流れを促進する。この毛管作用は非常に高い初期のガス-液体および液体-固体の物質移動を促進する。

【0.02.10】本発明の被覆モノリス基体およびモノリス触媒内の圧力損失は 4.0 cpsi（セル/平方インチ）を有するモノリス触媒において 6.0% のガス滞留量（1.0 dm³）に対する 0.1 ~ 2 m/秒の結合ガス/液体の流速について、2 kPa/m ~ 20.0 kPa/m の範囲であるのが通常である。ハニカムセル壁の開口についての典型的な大きさはブレード間で 1 ~ 1.0 mm である。

【0.02.11】典型的なモノリス基体は 1.0 ~ 8.0 cm³、好ましくは 2.0 ~ 6.0 cm³ を有しうる。このよ

うなモノリス基体に埋め込まれるチャンネルはしくはホールは正方形、六角形、円形、絞り形等の形状でありうる（便宜上、モノリス振幅、列挿された被覆、および触媒金属性からなるモノリス触媒はモノリス基体 자체と同じくを有すると假定される。）。

【0.03.2】モノリス基体上に堆積されるべき適したウォッシュコートはモノリス基体と適合しきいかななる材料を含む。ウォッシュコートはモノリス基体と同一の材料で形成されてもよい。従来には、ウォッシュコートは、モノリス基体と適合しうる材料ではあるがモノリス基体と同一ではない材料から選ばれる事、シリカ、アルミニウム、ジルコニア、チタニア、セリヤおよびそれらの混合物を含むが、それらを限定されない。最も好適なウォッシュコートは、フルフリルアルコール含有ボリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの混合単位を含むブレンドボリマーはフルフリルアルコール/ビロール/ボリエチレンタリコール/メチルエーテル溶液から得られる。

【0.03.3】ウォッシュコートは、半導乾燥および烘乾されたモノリス基体が適したゾルに浸漬されるゾルゲル法を含む従来法を用いて、モノリス基体上に堆積される。モノリス基体はゾルから引きあげられ、余分なゾルを除去するために換水され、そしてブローオフされる。その後、得られる被覆モノリス基体は前述のように BET 法を用いて算出し、もしくは K₂ の燃焼により測定して 0.1 ~ 2.5 m²/g の範囲の表面積を有する被覆モノリス基体を得るために、仮焼もしくは焼成されうる。

【0.03.4】本発明のモノリス基体をウォッシュコートするため適した方法は、Andrzej Cybulski および Jacob A. Moulijn により編集された本である「Structures Catalysts and Reactors」（Marcel Dekker, Inc., 1998, 601 ~ 605 頁）に記載されている。モノリス基体に付着されるウォッシュコートの量はモノリス基体の 1 ~ 6.0 倍の範囲であるのが通常であるが、好適な量が過度の実験なしに容易に決定されうる。

【0.03.5】仮焼/焼成段階を実施するための最適時間および温度は過度の実験なしに実験者により容易に決定されうる。実験者は、高温下で時間の経過とともに被覆モノリス基体の表面積を簡単に監視しうる。

【0.03.6】本発明の第 2 の態様は前述の被覆モノリス基体上に組入れられた触媒金属を含むモノリス触媒に関するもので、適した触媒金属は実施される反応に触媒活性を示すことが知られている従来の金属である。このような触媒金属は国際純正および商用化学連合による周期律表 7, 8, 9, 10 および 11 組から選ばれるのが通常である。好適な触媒金属はロジウム、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、ルテニウムおよびジニウムを含む。得られるモノリス触媒は BET 法を用いて算出

もしくはK_Tの吸着により測定しており、1～2.5m²/gの範囲の表面積を有する。

【0037】触媒金属は商業者に知られる従来法を用いて触媒基材上に堆積される。「堆積された」（“was *pros* “*ied*”）という用語は触媒活性層をモノリス基材に組入れるために利用されるいかなる従来法をも含む。本発明のモノリス触媒を形成するためにこのような触媒金属を堆積する遅した方後は商業者に知られる従来の工場を含む、含浸、酸化およびイオン交換、沈殿もしくは焼成、堆積沈殿、ゾルゲル法、スカラーディップコーティング、その場での結晶化を含む。これらの方法は、Andrzej CybulskiおよびJacob A. Moulijnにより編集された本である「Structured Catalysts and Reactors」に記載された付加的方法である（Marcel Dekker, Inc., 1998, 505～610頁）。

【0038】本発明の第3の段階は、官能下法を用いてN₂もしくはK_Tの吸着により測定しており、1～2.5m²/gの範囲の表面積を有し、モノリス触媒の形成に用いるのに遅した被覆モノリス基材の製造法に遅し：フルフリルアルコール含有ボリマーを形成する溶液、またはフルフリルアルコールの重合単位を含有するプレボリマーをモノリス基材に付着させて被覆モノリス基材前駆体を形成すること；被覆モノリス基材前駆体を乾燥して乾燥被覆モノリス基材前駆体を形成すること、ならびに乾燥被覆モノリス基材前駆体を210～250℃の温度に0.1～3時間、加熱して、官能下法を用いてN₂もしくはK_Tの吸着で測定して0.1～2.5m²/gの範囲の表面積を有する被覆モノリス基材を形成すること。の段階を含む。

【0039】本方法の第1の段階によれば、フルフリルアルコール含有ボリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの重合単位を含有するプレボリマーを含むウォッシュコートはモノリス基材に付着され被覆モノリス基材前駆体を形成する。ボリマーネットワーク（網目）／被覆被覆を製造するのに遅したボリマー形成溶液はフルフリルアルコール溶液、ならびにビロールおよびボリエチレングリコールメチルエーテルのような他の添加剤を有するフルフリルアルコールを含む。フルフリルアルコール溶液は、フルフリルアルコールの重合単位を含有するプレボリマーにもとづくこともできる。好適な例は、フルフリルアルコール／ビロール／ボリエチレングリコールメチルエーテル溶液から得られるフルフリルアルコールボリマー溶液である。このボリマーの例はフルフリルアルコールおよびフルムアルデヒドにもとづるものである。

【0040】他の遅したボリマー溶液の例は、アミンを有するホキシン樹脂；酰縮水物を有するホキシン樹脂；グリセロールもしくは他の多官能アルコールを有する酰縮ポリエステル；油酸性アルキド酰縮ボリエステル；不飽和ボリエステル；ボリアミド；ボリイミド；フルク

一酸／フルムアルデヒド；銅／カルムアルデヒド；メラミン／フルムアルデヒド等を含む。好適なボリマーネットワーク／被覆被覆は被覆溶液として商業的に入手しうる、フルフリルアルコールのオリゴマーおよびボリマーにもとづく。

【0041】ボリマー被覆溶液のウォッシュコートは、鋼膜としてモノリス基材に付着されるので、モノリス基材のセル内部の大きさは、被覆モノリス基材前駆体を形成するように付邊には変えられない。モノリス基材および得られるモノリス触媒のセルの大きさは1.00～8.00cm³の範囲に維持されるのが望ましい。

【0042】本方法の第2の段階によれば、被覆モノリス基材前駆体は乾燥されて、乾燥被覆モノリス基材前駆体を形成する。乾燥段階は空気中で、従来の乾燥器の使用を含む従来法により実施されうる。典型的な条件は60～100℃の範囲の温度および2～24時間にわたる時間を含む。

【0043】本発明の第3の段階によれば、乾燥被覆モノリス基材前駆体は210～250℃の温度に0.1～3時間、加熱され、官能下法を用いてN₂もしくはK_Tの吸着により測定して0.1～2.5m²/gの範囲の表面積を有する被覆モノリス基材を形成する。この段階はボリマー被覆の部分的な炭化をもたらす。ボリマーネットワーク／被覆被覆を部分的に炭化するための温度は商業者に知られる従来のボリマー溶液に通常使用される650～900℃に対して、200～350℃の範囲である。ここで用いられる比較的低い板塊温度のために、官能基を有するネットワークボリマー、特にフルフリルアルコールにもとづくもの、は官能性をいくらか保持し、炭素よりもボリマーに類似する。これらの官能基も反応の化学作用により結合され、均一触媒、均一キラル触媒、もしくはリガントをボリマー表面に定着させる。

【0044】本発明の被覆モノリス基材およびモノリス触媒は、水素添加される官能基を有する有機化合物の水素添加を含む幅広い種類の方法において利用されうる。このような官能基は二トロ、酰縮水物、およびケトンもしくはアルデヒドの反応生成物、およびアンモニア、芳香族アミン、1級もしくは2級アミンを含む。従来の反応は、本発明の被覆モノリス基材およびモノリス触媒を利用するプロセスを実施するのに使用されうる。有機化合物の水素添加は6.0～18.0℃の温度で実施されるのが通常である。水素添加圧力は1.600psi（約1.1MPa）までありうる。反応器における液体およびガスの空塔速度は所要の転換率、たとえば1バスあたり1%～5%を生じさせるために維持されるのが通常である。通常、反応器を遅る空塔速度は0.1～2.0m/m²/秒であり、滞留時間は9.5～12.0秒である。

【0045】水を緩和しない有機化合物の水素添加に遅した触媒金属は従来法により被覆モノリス基材上に直接含浸される。触媒金属の混合物も使用され得、1つの例

はパラジウムおよびニッケルの混合物である。モノリス基体が含浸される場合には、触媒金属はモノリス触媒の研究の単位において固定されるのが通常であり、そこでは典型的な触媒金属の相対は0.1～2.6wt%、そして好ましくは1～1.0wt%の範囲である。

【0046】他の多くの有機化合物が本発明の被覆モノリス基体およびモノリス触媒を用いて水素添加反応を受けることができる。選したエトロ芳香族化合物はエトロベンゼン、エトロトルエン、エトロキシレン、エトロアミニールおよびハロゲンがC1、C2、C3もしくはC4であるハロゲンエトロ芳香族化合物である。

【0047】無水マレイン酸および無水フタリル酸のような酸無水物はそれぞれアーブチロラクトンおよびフタリドに水素添加される。アーブチロラクトンはさらにデトロヒドロフタインに還元される。

【0048】次の例は本発明の種々の態様を示すとするものであるが、その範囲を限定しようとするものではない。

ポリマーネットワーク／炭素被覆モノリス基体

一般的方法

被覆：網状（ネットワーク）ポリマー樹脂は適切なモノマーもしくはオリゴマーの混合から製造される。1例として、フルフリルアルコールは調節された温度で酸と反応されてウォッシュコート溶液を生成する。その酸は無機（すなわち、 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 ）もしくは有機（すなわち、芳香族スルホン酸）であろう。炭素モノリス基体は所定のウォッシュコート溶液中に3～4分間浸漬され、ぬれたままつるして乾燥された（チャンネルから余分な被覆溶液の除去）。もしモノリスのチャンネルがポリマーウォッシュコート溶液により明らかに遮断されたならば、チャンネルは空気を吹き付けて、それを除去された。モノリス触媒はブード内におよそ1時間、置かれ、チャンネルに支障がないままであるかどうか定期的に検査された。もしチャンネルに支障があると、空気がチャンネル内に吹き付けられる。被覆モノリス基体前駆体は、 N_2 バージでバージされた乾燥器中にありて80℃で一夜さらに乾燥され、乾燥被覆モノリス基体前駆体を生成した。

【0049】乾燥：その乾燥被覆モノリス基体前駆体は管室内に置かれ、 N_2 でバージされたが、熱は30分間、110℃に上げられた。被覆モノリス基体前駆体の表面温度が280℃になるまで加熱が継続され、そして280℃で2時間、保持された。熱は260℃に冷却され、5% O_2 /95% N_2 の代わりに導入された。モノリス基体前駆体は280℃に加熱され、そこで40分間、保持された。キャリブガスは N_2 に切替えられ、そして加熱は停止された。得られる被覆モノリス基体は、窒素に通した後に取出された。

【0050】触媒堆積：触媒的に活性な金属が初期湿式法（incipient wetness technique）により被覆モノ

リス基体上に組み入れられ、 N_2 バージしながら一夜乾燥器内で80℃で乾燥され、ついで N_2 を用いて管表面温度280℃で後処理された。触媒金属も、水素添加プロセスにおける触媒として使用される前に予備焼失される。もっと具体的には、仮想につづいて、溶融する金属塗料または希釈されるべき標準金属溶液は予め測定された採取にもとづいて計算される。金属含浸の典型的な例において、径2インチ（約5.1cm）の400cm³ヨードコーティエライトモノリス（高さ2インチ）が活性金属溶液約8.0mLを含有するビーカー内に置かれた。必要ならば、追加の溶液が被覆モノリス基体を覆うのに添加された。被覆モノリス基体は約30分間または気泡がみられないくなるまで浸された。溶液はビーカーから抜かれ、得られるモノリス触媒は除去され、そしてチャンネルからの余分な溶液は延浴水流で取除かれた。

【0051】モノリス触媒は N_2 バージしながら一夜、80℃に置かれた。モノリス触媒は乾燥器から取除かれ、そしてデンケータ内で冷蔵された。ついでモノリス触媒は N_2 を用いて80℃、管室内で管表面温度280℃で加熱された。

触媒Aの構造

ポリマーネットワーク／炭素被覆モノリス基体

被覆：フルフリルアルコール30.0mL、溶液ポリエチレンジリコールメチルエーテル（MW～750）15.0mLおよびビロール9.0mLがビーカーに添加された。その3つの成分混合物を攪拌しながら、温度は約17℃に低下された。7.0% $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ の少量の増加量（合計2.0mL）が混合物に添加されたが、温度は2.0℃より低く調節された。その後の添加後に、混合物は1時間攪拌されたが、温度は約2.1～2.3℃に維持された。モノリス基体がビーカー内に入れられ、そして上述のように調製された十分なポリマー溶液がモノリス基体を完全に覆うように注がれた。モノリス基体は気泡が液体表面にみられないくなるまで浸された。

【0052】得られる被覆モノリス基体前駆体は、ポリマー溶液から取除かれ、簡単に洗され、ついでポリマー溶液に再浸漬された。被覆モノリス基体前駆体はポリマー溶液から取除かれ、流去され、空気を吹付けられ、チャンネルを遮断しないで均一なポリマー被覆を確実にする。被覆モノリス基体前駆体は N_2 バージしながら一夜、80℃の乾燥器内に置かれ、乾燥被覆モノリス基体前駆体を得る。

【0053】乾燥／活性化：乾燥被覆モノリス基体前駆体は垂直管内に設置された石英管内に置かれた。石英管は N_2 でバージされ、そして約1.0℃/分の速度で管表面温度110℃に加熱された。温度は110℃で30分間、保持された。管表面温度は1.0℃/分で280℃まで上げられ、280℃で2時間、保持された。管表面は約2.6りで冷蔵された。 N_2 は5% O_2 の不活性ガスに切替えられた。乾燥被覆モノリス基体前駆体を含む

管は280°Cに加熱され、約40分間、280°Cに保持された。5%の不活性ガス流はN₂にもどされ、そしてN₂バージは維持されるが、空氣に冷却され被覆モリス基体を導いた。

【0064】金属性化：被覆モリス基体により吸収された水の量および所要の金属保持を得るために必要となる金属性度は、従来法により測定された。被覆モリス基体は適切な容器に入れられ、そして金属溶続は被覆モリス基体を完全に覆うように注がれた。被覆モリス基体は、気泡が液体表面でみられなくなるまで約30分間浸された。モリス触媒は溶液から除去され、洗浄され、そしてチャンネルは余分な溶液を除去するために空氣を吹付けられた。モリス触媒はN₂バージしながら、一夜、80°Cの乾燥器内に置かれた。

【0065】モリス触媒活性化：モリス触媒は、酸化／活性化中に、上述の導管が内に設けられた石英管内に置かれた。石英管は約10分間N₂でバージされた。管表面温度は約1.0°C／分の速度で110°Cに加熱された。温度は110°Cで30分間、保持された。管表面の温度は1.0°C／分で280°Cに上げられ、そして280°Cで2時間、保持された。所望ならば、空気H₂のN₂ガス、のような還元ガスが導入され、280°Cで2時間、保持された。管はN₂でバージされ、そしてH₂で大気温度に冷却された。大気温度で、モリス基体は、5%CO₂を含む流動不活性ガス流中での還元段階後に不動態化(pассив化)された。

【0066】水素添加速度測定

23のバッテ式オートクレーブは二元機能の回転翼を備え、ホルダーの上方にモリス触媒の方に向かられ、ガスを循環して気絶分離体をモリス触媒に押し出すことができる。検討された反応について、試験の典型的な結合した触媒は1.1であった。モリス触媒を保持するオートクレーブは、被体反応器を回収シリンガーに送る

導管(dip tube)を備えていた。除ガスされた反応液の一部は希釈され、そして内部標準(Internal standard)が添加された。ガスクロマトグラフィーが、選択性および転換率を計算するために生成物定量分析を実施するのに使用された。

【0067】塗料水素の圧力データは圧縮率(compression ratio)について補正された。水素吸收曲線は反応時間の函数として得られた。この曲線は新規の繰り返しで速度データを算出するのに用いられた。

10 例1

(共溶媒であるイソプロパノールを用いるニトロベンゼンの水素添加) 各々の有機溶媒を有する本発明による一連のモリス触媒はニトロベンゼン(NB)の水素添加を実施するのに用いられた。水素添加はイソプロパノール中でNB濃度4.0wt%で実施され、そして水素添加速度は転換率5.0%で測定された。モリス触媒は1液相で試験された。イソプロピルアルコールはニトロベンゼンおよび水の2つの離和しない相を混和しうるものにするために溶媒として添加された。反応条件は1500±pmの攪拌速度で12.0°C、200psigである。

【0058】初期速度を記載された表1の欄は、バッテ式オートクレーブにおける第2の実験作業を示し、そして最終速度を記載された欄は同一のモリス触媒を用いた同一設定の条件での第8の実験作業を示す。5.0%転換率での速度はモルH₂/m³触媒・秒で示される。mの1%での遷移率は10.0%転換率で測定される。BET法を用いるN₂もしくはKrの吸着は全表面積を測定するのに用いられたが、単位はm²/gである。すべての露P_dはatmであり、モリス触媒の全質量に基づく。

【0059】

【表1】

1液槽におけるモノノリス触媒						
触媒	構成	コメント	速度 (初期)	速度 (最終)	アミニン 選択性	表面積 (m ² /g)
A	ポリマー ネットワーク /炭素	1.5% Pd/C/ コーディエライト	92	91	97	0
B	ポリマー ネットワーク /炭素	3.1% Pd/C/ コーディエライト	63	74	97	0
C	ポリマー ネットワーク /炭素	2% Pd/C/ コーディエライト	47	39	97	0
D	炭素コンボジット	C ¹ 上の1.7% Pd	20	13	98	496
E	炭素コンボジット	C ¹ 上の4.4% Pd	36	23	98	372
F	ポリマー ネットワーク /炭素	2% Pd/C/ コーディエライト	87	46	98	0
G	炭素なし C ¹	2% Pd コーディエライト	33	16	98	0

1. m²/g/m液槽・秒
2. フルアリルアルコールネットワークポリマーのウォッシュコート、低速搅拌、金属触媒は一般的な方法によった。
3. 細胞と同一の触媒配合～もっと高いや燃焼～燃焼速度はおおむねであった。
4. 一般的な方法による金属触媒および復燃
5. C, DおよびEは商業的な発生からの結果されたモノリス。
6. ウォッシュコートはフェノール樹脂(Varan)から製造された。

【0.06.0】炭素コンボジットもしくはポリマーネットワーク/炭素層が使用されようとながらうと、触媒担持と無関係で、表1は初期水素添加速度とモノリス触媒の表面積との間の一般的な逆の傾向を示す。Eを下法を用いたときもしくはE¹の吸着量が1.2 m²/g以下であるモノリス触媒は、高い初期および最終水素添加反応速度を与える。この知見は、高表面積触媒は、比較的低い表面積を有する対応する触媒よりも、もっと触媒的に活性が期待されると述べる科学文献の教示と反対である。

【0.06.1】商業的販売者から得られた1つの炭素コンボジットにもとづくモノリス触媒を除いて、炭素コンボジットもしくはポリマーネットワーク/炭素ウォッシュコートのいずれかにとてよくすべてのモノリス触媒はウォッシュコートを有しないモノリスにもとづく対照触媒Gよりももつと活性である。加えて、フルアリルアルコールもしくはフェノール樹脂から製造されるウォッシュコートを有するモノリス触媒はそれぞれ低い表面積を有し、そして機械的初期水素添加速度を示す。

【0.06.2】対照的に、触媒AおよびBによるフルアリルアルコールのもとづく触媒のウォッシュコートを有するモノリス触媒は8つの実験作業後に水素添加活性の

低下を示さなかった。モノリス基材ならびにこの明細書の方法により板焼されたポリマーネットワーク/炭素層のウォッシュコート。にもとづく触媒Eは、従来により高温で板焼されたポリマーネットワーク/炭素ウォッシュコートにもとづく触媒Dに比べてかなりの機能を保持していた。触媒Aは、他のすべてのモノリス触媒よりも著しく高い初期および最終水素添加速度を長い触媒金属担持で示す。触媒D(炭素コンボジットモノリス)を除いて、すべての触媒は約9.7 m²/gより大きいアーリン選択性を示した。

例2

(均溶媒を用いない2相での二つのベンゼン水素添加のためのモノリス触媒の評価) コーディエライトモノリスおよびポリマーネットワーク/炭素ウォッシュコートを含む一連のモノリス触媒は、反応物として純二トロベンゼンを用いて試験された。条件は、反応系が2つの液相を含むことを除いて例1に類似していた。その結果は表2に示される。

【0.06.3】

【表2】

表2

2つの混和しない相におけるPdモリス触媒			
触媒	層	速度 ¹ (初期)	アニリン選択性
A	ポリマーネットワーク /炭素	42	99
B	ポリマーネットワーク /炭素	44	99
C	ポリマーネットワーク /炭素	36	99

1. モルH₂/m²触媒・秒; 120°C; 200psig (約1379kPa); 1500rpm

【0064】各実験作業において、水素添加速度対時間とし再プロットされるとき水素吸收曲線は、水素添加速度が反応の終点までほとんど一定であることを示した。ほとんど一定の水素添加速度は、予測されていなかつた。なぜなら、共生成物である水が反応の間に生成され、そして2つの混和しない相が存在するからである。水の濃度が増加したので、著者たる者は、水素添加速度が減少することを予測したであろう。この例において、触媒Bに比べて金属担持量が半分である金属性Aは同等の水素添加速度を与えた。

例3

* (共溶媒なしの、2相におけるモリス触媒の評価) 利用されたモリス触媒、ならびに初期に二トロベンゼン3.4wt%、アニリン4.8wt%および水1.8wt%からなる混和しない原料を除いて、例2が繰り返された。反応温度および圧力はそれぞれ114.0°Cおよび40.0ml/minであった。

【0065】例3についての水素添加速度は表3に示される。

(0066)

29 【表3】

表3

2つの混和しない相におけるPdモリス触媒			
触媒	層	速度 ¹ (初期)	アニリン選択性
A	ポリマーネットワーク /炭素	124	97
B	炭素コンポジット	19	87
C	炭素コンポジット	21	79
D	コーディエライト /炭素なし	17	56

1. モルH₂/m²触媒・秒; 140°C; 400psig; 1600rpm

【0067】モリス触媒A、モリス触媒のおよびモリス触媒Bには、水素吸收曲線が水素添加速度対時間として再プロットすると、2つの混和しない相においてほとんど一定の水素添加速度を与えた。本発明の請求項範囲外の表面積を有するモリス触媒Eを用いる実験作業においては著しいアニリン選択性の低下があつた。

例4

(共溶媒であるインプロパンノールを用いる二トロベンゼン水素添加のためのモリス触媒の評価) 水素添加反応に用いられるモリス触媒を除けば例1の方法が繰り返された。モリス触媒Eは変更された仮焼方法により形成された炭素層を有するコーディエライトモリスを含む。

【0068】仮焼方法はN₂バージしながら2時間、65.0°C、ついで5%O₂/N₂で40分間、45.0°Cで、構成された。得られたモリス触媒のN₂吸着による表面積は4.9~7.9m²/gであった。

【0069】表4は、仮焼の程度の関数としてそれぞれのモリス触媒の触媒活性を示す。表は、本発明のモリス触媒を製造するのに用いられた部分的仮焼方法が後來法により十分な仮焼を受けるモリス触媒に比べて極めた触媒活性を与える。水素添加はインプロパンノール中の4.0wt%の濃度のN₂Oで実施された。モリス触媒の表面積は増加するにつれて、水素添加活性は低下する。

(0070)

【表4】

表4

1液相におけるN6モノリス触媒					
触媒	液	速度 ¹	速度 ²	アニリン 選択率	表面積 (m ² /gram)
A	ポリマーネットワーク /炭素	82	57 ³	87	41
B	ポリマーネットワーク /炭素	81	28 ⁴	88	18
C	炭素	37	24 ⁵	98	40~70

¹. モル/h./m² 絶縁・秒². 最終濃度で測定される選択率³. 最終速度は同一条件試定での表18の実験である。⁴. 最終速度は同一条件試定での表7の実験である。

【0071】結果は、請求項記載の発明の範囲内の表面積を有するモノリス触媒AおよびBは、表面積40~70m²/gramを有するモノリス触媒を含む従来法により製造されたモノリス触媒Jに比べて優れた触媒活性を示す。

例5

(二)オベンゼン水素添加のためのモノリス触媒の評

*注)例1の方法が繰り返され、そして比較が1液相と混和しない2液相との間でなされた。同一モル濃度の二トロベンゼンが1液相および混和しない2液相において使用された。表6はモノリス触媒表面積の関数として(1)の触媒について5.0%軽油中の水素添加速度を示す。

【0072】

【表5】

表5

N6モノリス触媒					
触媒	液	液相	速度 ¹	アニリン 選択率	表面積 (m ² /gram)
A	ポリマーネットワーク /炭素	ア	82 ²	97	41
B	ポリマーネットワーク /炭素	ア	80 ³	98	18
C	ポリマーネットワーク /炭素	ア	24 ⁴	98	40~70
		乙	21 ⁵	98	

¹. モル/h./m² 絶縁・秒; 2. 1/C/コードィエライト². 1相: イソブロバノール中の2.9wt % (40wt%)³. 1相: 48wt% アニリンおよび16wt% 水中の2.9wt % (34wt%)⁴. 120°C; 200psig; 1500rpm⁵. 140°C; 200psig; 1500rpm

【0073】モノリス触媒AおよびBは、モノリス触媒の表面積が本発明の請求範囲内にあたると想。1相もしくは2相のいずれでも、一般に比較的早い水素添加速度を有する。モノリス触媒Aは、反応媒体が1相もしくは2相であるかどうかに依存して、反応速度の差異を示した。驚くべきことに、触媒Bもしくは触媒Jは2液相から1液相になると、同等か、もしくはいずれかに改良された水素添加速度を有していた。

例6

(二)オベンゼン水素添加のためのモノリス触媒の評

*注)フルクリルアルコールの重合によって、もしくはフルクリルアルコールの重合形成されたポリマーから、形成されたオウムシユコートを有するモノリス触媒の活性を比較するために、例1の方法が繰り返された。水素添加は4.0wt% 水中のイソブロバノール中で実施された。反応条件は上る0.0 rpmの搅拌速度で120°C; 200psigであった。

【0074】

【表6】

表6

26

表6

1液相におけるモノノリス触媒					
触媒	層	コメンタ	速度 ^a (初期)	アニリン 選択性	表面積 (m ² /gram)
A	ポリマー ネットワーク /炭素	2% Pd/C/ コーディエライト	92	91	63
B	ポリマー ネットワーク /炭素	2% Pd/C/ コーディエライト	83	96	83
C (物理)	炭素なし コーディエライト	2% Pd/ コーディエライト	33	98	63

1. モルL⁻¹/m²触媒・秒
 2. フルフリルアルゴールネットワークのウォッシュコート、低温焼成。
 金属性種は一般的な方法によった。
 3. ピロールおよびポリエチレングリコールダチルエーテルを有する
 フルフリルアルゴール・ホルムアルデヒド液膜はポリマーおよび
 フェノールスルホン酸触媒、低温焼成。金属種は一般的な方法によった。

【0078】モノノリス触媒Cは、フルフリルアルゴール・ホルムアルデヒド液膜、フルフリルアルゴール、フェノールスルホン酸、ピロールおよびポリエチレングリコールダチルエーテルからなるウォッシュコート液膜から形成されたポリマー・ネットワーク/炭素被覆層を有するコーディエラトモノノリスである。

例7

（ニトロベンゼン水素添加のためのモノノリス触媒の評価）この例は、BET表面積1.9m²/gを有する本発明による触媒に類似した、BET表面積が0m²/gを有する触媒（Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 1063-1068）を用いてニトロベンゼンの水素添加のための触媒活性を直接に比較するのに役立つ。

【0076】その論文はガス流5.2×10⁻⁶/cm²・秒および液流1.6, 9×10⁻⁶/cm²・秒で、102°C, 98.9±0.1°(148.9±1)でニトロベンゼンにおける水素添加反応データを記載した。反応（水素添加）の速度は、0.066のニトロベンゼン/cm²・秒、kg・触媒(pg 9.99)である。1.039kg/m³(pg 9.64)のモノノリス触媒を用いて、反応速度の新しい単位が1.6, 4モルkg/m²触媒・分として示された。エタノール中のニトロベンゼン濃度は0.3Mであった。論文中で用いられた触媒はモノノリス基体上のシリカウォッシュコート層である。半径の半径は0.3% (pg 9.14)である。

【0077】BET表面積1.9m²/gを有する本発明による触媒は次の方法により調製された。

【0078】コーディエライトモノノリス基体が一夜、120~130°Cで乾燥された。乾燥モノノリス基体は0.066mol/LのLiClO₄水/アセトニトリル2/3のPGM-750から製造されたウォッシュコート液膜に添加された。乾燥モノノリス基体およびウォッシュコート液膜は、

モノノリス基体をウォッシュコート液膜で覆うために機械搅拌器中に置かれた。~1.0分間浸された後、基体は除去され、余分の液体を除去するために~30秒間流去され、逆さにされ、そしてさらに1.0分間浸された。基体は再び除去され、除去され、そしてチャレンジルは圧縮空気を用いてきれいにされた。

【0079】得られた液膜モノノリス基体前駆体は乾燥器中に一夜、110°Cで置かれた。空気流を有するマップル炉内で、液膜モノノリス基体は80°C/分で110°Cまで加熱され、そして2.0分間保持された。液膜モノノリス基体前駆体は80°C/分で最高温度600°Cまで加熱され、そして2次間保持され、ついで空気中で冷却された。

【0080】金属含浸：水溶液がこの分野で知られる標準法を用いて測定された。水溶液を加えて、Pd水溶液濃度が、液膜モノノリス基体前駆体の質量に応じてPdの2%wt増加を達成するように計算された。再び、搅拌容器を用いて、Pd水溶液の半分がその容器に注がれ、そして液膜モノノリス基体前駆体がその容器内に置かれた。液膜モノノリス基体前駆体は残りのPd水溶液で覆われ、そして~30分間浸された。前駆体は容器から除去され、除去され、そしてチャレンジルは圧縮空気を用いてきれいにされた。その前駆体は乾燥器に移され、そして一夜、80°Cで乾燥され、ついでモノノリス触媒を得るためにN₂中で300°C、2時間、加熱された。

【0081】水素添加反応はイソブロバノール中でニトロベンゼン濃度4.0%で、そして初期にニトロベンゼン3.4wt%, アニリン4.8wt%および水1.8wt%からなる原料で、実施された。反応条件は15.09±0.09m²の操作速度で120°C, 20.6ps(H₂)であった。得られたモノノリス触媒の表面積はBET法(N₂を用いる)を用いて1.9m²/gであった。

【0082】

【表7】

表7

ニトロベンゼンの水素添加		
触媒	表面積 ¹	水素添加速度 ²
5.3% Pd/シリカ層 ³	60	15.4 ⁴
1.4% Pd/シリカ層 ⁵	19 ⁶	50.2 ⁷

1. m²/g2. モルH₂/m²触媒・秒

3. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1986, 25, 864-970

4. 102°C, 146psi (約1008kPa)

5. 従来の計算を用いて102°C, 146psiに補正

【0083】表7のデータは、本発明のモノリス触媒を用いて得られる水素添加の速度は請求項記載の本発明に示されるよりも実質的に大きい表面積を有する従来技術を用いて得られる触媒活性よりも大きいことを示す。この傾向はボリマー・ネットワーク/炭素ウォッシュコートから形成されたモノリス触媒についての表1でもみられる。3つの付加的な観察は、比較的高い水素添加速度が比較的低いPd担持を有するモノリス触媒を用いて得られたことである(本発明のモノリス触媒におけるPd

10.1, 4wt%に対して、網目によるモノリス触媒におけるPd 5.3wt%)。このように、本発明のモノリス触媒は比較的低い金属担持で優れた触媒活性を有し、それにより低い触媒金属を用いて触媒コストを低減できる。

【0084】

【発明の効果】本発明は特に水素添加反応に好適な、改良された触媒活性、寿命を有するモノリス触媒を提供する。

クロントページの総合

(61) Int. Cl.⁸

識別記号

C 07 C 211/46

P I

7-23-4 (参考)

C 07 C 211/46

(72) 発明者 アンドリュー フランシス ジードウイスト

アメリカ合衆国、ペンシルベニア 18062,
ホワイトホール、コブレイクストリート
3230(72) 発明者 フレデリック カール ウィルヘルム
アメリカ合衆国、ペンシルベニア 18062,
ザイオナズビル、ディアードライブ
5842(72) 発明者 フランシス ジョセフ ウォーラー
アメリカ合衆国、ペンシルベニア 18103
-9670, アレンタウン、モーリスフィールド
ライブ 3806(73) 発明者 レイナルド マリオ マカドゥ
アメリカ合衆国、ペンシルベニア 18164,
アレンタウン、フォーシシング レーン
128Fターム(参考) 4B069 AA01 AA03 AA08 AA12 BA01A
BA02A BA02B BA04A BA06ABA08A BA08B BA10A BA13A
BA13B BA15A BA17 BA18BA21C BB02A BB04A BC20A
BC31A BC43A BC61A BC64ABC65A BC67A BC68A BC70A
BC71A BC72A BC72B BC73ABE08C CB02 EA19 EB12X
EB12Y EC02X EC02Y FA02FA03 FB15 FB16 FB23 FB35
FC03 FC07
4H06 A052 BA05 BA16 BA20 BA21
BA23 BA24 BA26 BA26 BA26

BA31 BB14 BE20

4H089 CA71 CB40